

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157422

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/18	CEX		C 0 8 J 7/18	CEX

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-316282	(71) 出願人	000190116 信越ポリマー株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月5日	(72) 発明者	権田 貴司 埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信 越ポリマー株式会社東京工場内
		(74) 代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水に対する濡れ性が良好なグラフト化ポリビニルアルコールフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 水に対する濡れ性が良好なポリビニルアルコールフィルム及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 けん化度95モル%以上かつ重合度 500~2500のPVAフィルム表面に、(1) アクリルアミドAとアクリル酸Bとの重量比 A/Bが 100/0~ 40/60の混合モノマー系、或は(2) アクリルアミドAとN-ビニル-2-ピロリドンCとの重量比A/Cが 100/0~5/95の混合モノマー系の内、少なくとも1種の混合モノマー系をグラフト共重合させてなる水に対する濡れ性が良好なPVAフィルム、及び上記2種類の混合モノマー系の内、少なくとも1種の混合モノマー系を含む水溶液をPVAフィルム表面に塗工し、塗工面側から紫外線を 120~1000mJ/cm²の積算光量で照射してグラフト共重合させ、フィルム表面に残存している非グラフト物を除去する該PVAフィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 けん化度95モル%以上かつ重合度500～2500のポリビニルアルコールフィルム表面に、
 (1) アクリルアミド(A)とアクリル酸(B)との重量比A/Bが100/0～40/60の混合モノマー系、或は、(2) アクリルアミド(A)とN-ビニル-2-ピロリドン(C)との重量比A/Cが100/0～5/95の混合モノマー系、の内、少なくとも1種の混合モノマー系をグラフト共重合させてなることを特徴とする水に対する濡れ性が良好なグラフト化ポリビニルアルコールフィルム。

【請求項2】 請求項1に記載の2種類の混合モノマー系の内、少なくとも1種の混合モノマー系を含む水溶液をポリビニルアルコールフィルム表面に塗工し、塗工面側から紫外線を積算光量120mJ/cm²以上1000mJ/cm²以下の範囲で照射して混合モノマーをポリビニルアルコールフィルムにグラフト共重合させ、その後該フィルム表面に残存している非グラフト物を除去することを特徴とする水に対する濡れ性が良好なグラフト化ポリビニルアルコールフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリビニルアルコールフィルム表面にアクリルアミドとアクリル酸との混合モノマー系、或はアクリルアミドとN-ビニル-2-ピロリドンとの混合モノマー系の内、少なくとも1種を、紫外線を用いてグラフト共重合させてなる水に対する濡れ性が良好なグラフト化ポリビニルアルコールフィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来からプラスチックフィルム表面の水に対する濡れ性を改善するために種々の提案がなされているが、次のような方法がある。

1) 樹脂中に界面活性剤等の表面改質剤を練り込み、成形後、樹脂との相溶性を利用してフィルム表面にブリードアウトさせる方法、又は、成形品表面に界面活性剤等の表面改質剤を塗布する方法。

2) プラスチックフィルム表面をグロー放電或はコロナ放電等で物理的改質処理する方法。

3) プラスチックフィルム表面に親水性ビニルモノマーをグラフト共重合させる方法で、これには触媒としてセリウムイオン(4価)を用いる化学的方法、特公平7-21077号公報記載の電子線照射によるモノマーのグラフト重合法及び特開平4-288350号公報記載のコロナ放電表面処理と電子線照射によるモノマーのグラフト重合法、その他にγ線照射によるモノマーのグラフト重合法等が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記1)の方法は界面活性剤が水と繰り返し接触すると、界

面活性剤が溶解流出してしまい水との濡れ性が低下してしまう。2)の方法は初期効果は優れているが効果の持続性が著しく劣っている。3)の方法の内、化学的方法に関しては生産或は製造工程において、反応後乳化剤を除去するのが難しく、また、ブロック共重合体を生成してしまい工業化は困難である。また、電子線或はγ線等の高エネルギー線源を用いる方法は高エネルギー発生線源等の設備を必要としコスト的に問題がある。

【0004】 従って、本発明は上記従来の問題点を解決するため、低エネルギー線源による低コスト線源装置を使用して、ポリビニルアルコールフィルム表面に混合モノマー系をグラフト共重合させた水に対する濡れ性が良好なグラフト化ポリビニルアルコールフィルム及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、かかる課題を解決するために、ベースフィルムには親水性の高いポリビニルアルコールフィルムに着目し、水に対する濡れ性改善にはアクリル系モノマーを、グラフト共重合用低コスト線源には紫外線を選択して鋭意研究した結果、アクリルアミド単独ではポリビニルアルコールフィルム表面の水に対する濡れ性を改善することができるが、アクリル酸及びN-ビニル-2-ピロリドンは夫々単独では改善することはできず、これらのモノマーはアクリルアミドとの混合系で改善できることを見出し、諸条件を確立して本発明を完成した。

【0006】 即ち、本発明は、けん化度95モル%以上かつ重合度500～2500のポリビニルアルコールフィルム表面に、(1) アクリルアミド(A)とアクリル酸(B)との重量比A/Bが100/0～40/60の混合モノマー系、或は、(2) アクリルアミド(A)とN-ビニル-2-ピロリドン(C)との重量比A/Cが100/0～5/95の混合モノマー系の内、少なくとも1種の混合モノマー系をグラフト共重合させてなることを特徴とする水に対する濡れ性が良好なグラフト化ポリビニルアルコールフィルム、並びに上記2種類の混合モノマー系の内、少なくとも1種の混合モノマー系を含む水溶液をポリビニルアルコールフィルム表面に塗工し、塗工面側から紫外線を積算光量120mJ/cm²以上1000mJ/cm²以下の範囲で照射して混合モノマーをポリビニルアルコールフィルムにグラフト共重合させ、その後、グラフト化ポリビニルアルコールフィルム表面に残存している非グラフト物を除去することを特徴とする水に対する濡れ性が良好なグラフト化ポリビニルアルコールフィルムの製造方法を要旨とするものである。

【0007】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明のポリビニルアルコール(以下PVAと略称する)フィルムとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル或はメーチルエーテル、トリメチルシリルビ

ニルエーテル等のビニルエーテルを重合させた重合体を酸またはアルカリで加水分解して得られるが、一般的には酢酸ビニルを重合させたポリ酢酸ビニルを加水分解して得られるPVAから製造されたフィルムがコストの面から好適である。

【0008】PVAフィルムの成形に用いられるPVAとしては、けん化度95モル%以上、好ましくは98モル%以上、重合度は500～3000、好ましくは1000～2500である。けん化度が95モル%未満のPVAより成形されたフィルムは、耐水性に劣るためグラフト共重合反応中フィルムが溶解してしまい好ましくない。重合度が500未満では薄膜の強度が低下しフィルム表面にクラックが発生し易く取扱いが難しい。重合度が3000を越えるとPVAの熔融粘度が著しく高くなりフィルムの成形が困難となる。

【0009】これらPVAを成膜する方法は、独立薄膜を得ることができる成膜法であればどのような方法でもよいが、工業的にはインフレーション成形法或はT-ダイを用いた熔融押出成形法が成形能率が高く好ましい。このPVAフィルムは無延伸フィルム、一軸延伸フィルムまたは二軸延伸フィルムの何れであってもよいし、また、乾燥後熱処理を施したフィルムも用いることができる。PVAフィルムの厚みは、5～100 μ m、特に20～50 μ mが好ましい。5 μ m未満及び100 μ mを超えるとフィルムの成形は著しく困難でありコスト的に問題がある。

【0010】このPVAフィルムのPVAには、必要に応じてフィルムの耐水性及びグラフト共重合反応の反応性を損なわない程度に、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉またはその誘導体、キサンタンガム、カラギナン等の多糖類、ポリアクリル酸またはその誘導体、ポリアクリルアミド、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等の水溶性合成樹脂、グリセリン、ポリエチレングリコールまたはエタノールアミン等の可塑剤、ノニオン性或はアニオン性界面活性剤、アセチレンアルコール、PVA系樹脂の各種架橋剤、pH調節剤、各種消泡剤、防腐剤等も添加することができる。

【0011】このPVAフィルムにグラフト共重合させる混合モノマー系は、(1)アクリルアミド(A)とアクリル酸(B)との重量比A/Bが100/0～40/60、或は(2)アクリルアミド(A)とN-ビニル-2-ピロリドン(C)との重量比A/Cが100/0～5/95の範囲であることが好ましい。更に好ましくはA/Bが100/0～50/50、A/Cが100/0～25/75である。アクリルアミド(A)とアクリル酸(B)との混合モノマー系において、アクリルアミドの比が40より小さくなると、グラフト共重合反応後のPVAフィルム(以下、グラフト化PVAフィルムという)の水に対する濡れ性はPVAフィルムの水に対する

濡れ性より劣り好ましくない。また、アクリルアミド(A)とN-ビニル-2-ピロリドン(C)との混合モノマー系において、アクリルアミドの比が5より小さくなると、グラフト化PVAフィルムの水に対する濡れ性は、PVAフィルムの水に対する濡れ性より劣り好ましくない。また、混合モノマー系で、アクリル酸またはN-ビニル-2-ピロリドンが0の場合は、アクリルアミド単独モノマーになる。

【0012】上記混合モノマー系は、通常水溶液の状態 で用いられる。混合モノマーを含む水溶液中の水の組成範囲は、2重量%から95重量%である。この水溶液には光増感剤、有機溶媒、増粘剤等を添加することができる。PVAフィルム表面に上記グラフト用混合モノマー系を塗工する方法としては、ワイヤーバー、ナイフコーティング、ロールコーティング、流し塗り、ハケ塗り、スプレー塗装等の公知の方法により塗工することができる。

【0013】本発明において、上記混合モノマー系をPVAフィルム表面にグラフト共重合させるエネルギー源としては紫外線がよく、その波長は通常の紫外線ランプの波長である250～500nmの範囲のものであればよく、この範囲外では濡れ性改善効果は認められない。また、紫外線を発生させる光源としては、高圧水銀ランプまたはメタルハライドランプが好ましい。グラフト化に必要な紫外線積算光量は、120mJ/cm²以上1000mJ/cm²以下であり、好ましくは250mJ/cm²以上900mJ/cm²以下である。120mJ/cm²未満の場合は、PVAフィルムの濡れ性を改善させる効果が認められず好ましくなく、1000mJ/cm²を越える場合も同様に効果が認められなかった。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の作用は、PVAフィルム表面にアクリルアミドとアクリル酸との混合モノマー系或はアクリルアミドとN-ビニル-2-ピロリドンとの混合モノマー系を紫外線によりグラフト共重合させることにより、原料PVAフィルムよりも水に対する濡れ性が良好なフィルムが得られるというものである。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施形態を実施例と比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1～10)アクリルアミド(A)(三井東圧化学社製)とアクリル酸(B)(大阪有機化学社製)とを重量比でA/B=100/0、75/25、50/50、45/55の4水準を設定して混合した。この混合モノマーを重量比で混合モノマー：メタノール：30%過酸化水素水=10：80：10となるように配合した。この配合物を16cm×16cmサイズの無延伸PVAフィルム(DE-2、東京セロファン紙社製、けん

化度：99.4モル%、重合度：1700、フィルム厚さ40 μ m、水の接触角：28°)の鏡面側にワイヤーバー#30を用いて厚さウエットで30 μ mに塗工した。塗工後フィルムを金枠に固定し、表1に示す紫外線積算光量で塗工面側から紫外線を照射した。紫外線照射装置は、(株)ハイテック製卓上型紫外線照射装置を使用した。紫外線ランプは、(株)ハイテック製の発光長12.5cm、ランプ出力80W/cm、波長範囲250~500nmの高圧水銀ランプを使用した。照射後、フィルムをイオン交換水で洗浄し、フィルム表面の非グラフト共重合物を除去して、得られたグラフト化PVAフィルムの厚みは40 μ mとなり、グラフト化前のPVAフィルムの厚みと略同じであった。

【0016】また、グラフト化PVAフィルム表面の濡れ性は、水の接触角により評価した。接触角は、測定溶液に蒸留水を使用し、協和界面科学(株)製CA-X型*

*接触角計で測定した。なお、フィルムは測定前にエタノールで洗浄した。グラフト化条件と接触角の測定結果を表1に示す。グラフト化PVAフィルムの接触角は、グラフト化前のPVAフィルムと比較して低下し、水に対する濡れ性は著しく向上した。

【0017】(比較例1~6)アクリルアミド(A)とアクリル酸(B)とを重量比A/B=0/100、35/65となるように混合した混合モノマーを使用した以外は実施例1と同じ工程、条件でグラフト化PVAフィルムを作製し、接触角を測定した。グラフト化条件と接触角の測定結果を表1に併記した。グラフト化PVAフィルムの接触角は、28°より大きくなり、グラフト化前のPVAフィルムと比較して濡れ性は低下した。

【0018】

【表1】

項目 例No.		AM／AA 重量比（-）	紫外線積算光量 （mJ/cm ² ）	接觸角 （°）
實 施 例	1	100／0	540	19.6
	2		810	21.1
	3	75／25	123	26.4
	4		540	20.9
	5		810	21.4
	6	50／50	270	25.7
	7		540	20.9
	8		810	20.7
	9	45／55	540	27.0
	10		810	24.9
比 較 例	1	0／100	540	35.6
	2		810	34.1
	3		270	32.2
	4	35／65	540	29.6
	5		810	32.4
	6		270	31.6

【註】AM：アクリルアミドモノマー

AA：アクリル酸モノマー

【0019】(実施例11~23)アクリルアミド(A)とN-ビニル-2-ピロリドン(C)とを重量比でA/C=100/0、75/25、50/50、25/75、10/90、6/94の6水準を設定して混合し、この混合モノマーを重量比で混合モノマー：メタノール※50

※メタノール：30%過酸化水素水=10：80：10となるように配合した以外は実施例1と同工程、条件でグラフト化PVAフィルムを作製し、接触角を測定した。グラフト化条件と接触角の測定結果を表2に記載した。グラフト化PVAフィルムの接触角は、グラフト化前のPVA

フィルムと比較して低下し、水に対する濡れ性は著しく * 【0020】
向上した。 * 【表2】

項目 例		AM／VP 重量比（-）	紫外線積算光量 （mJ/cm ² ）	接觸角 （°）
実施例	11	100／0	540	19.6
	12		810	21.1
	13	75／25	270	26.8
	14		540	18.8
	15		810	17.8
	16	50／50	270	21.6
	17		540	16.5
	18		810	13.1
	19	25／75	270	27.6
	20		540	13.3
	21		810	16.5
	22	10／90	810	21.5
23	6／94	810	25.9	
比較例	7	0／100	270	37.7
	8		540	37.3
	9		810	45.7
	10	3／97	810	31.0
	11	AM／AA	115	32.5
	12	=75／25	1070	36.3

【註】VP：N-ビニル-2-ピロリドン

【0021】（比較例7～10）アクリルアミド（A）とN-ビニル-2-ピロリドン（C）とを重量比A/C=0/100、3/97となるように混合した混合モノマーを使用した以外は実施例1と同じ工程、条件でグラフト化PVAフィルムを作製し、接触角を測定した。グラフト化条件と接触角の測定結果を表2に併記した。グラフト化PVAフィルムの接触角は、28°より大きくなり、グラフト化前のPVAフィルムと比較して濡れ性は低下した。

【0022】（比較例11～12）アクリルアミド（A）とアクリル酸（B）とを重量比でA/B=75/25となるように混合した混合モノマーを使用し、紫外線積算光量を115mJ/cm²及び1070mJ/cm²の2水準で塗工面側から紫外線を照射した以外は実施例1と同じ工程、条件でグラフト化PVAフィルムを作製し、接触角を測定した。グラフト化条件と接触角の測定結果を表2に併記した。グラフト化PVAフィルム※50

※の接触角は、28°より大きくなり、グラフト化前のPVAフィルムと比較して濡れ性は低下した。

【0023】（比較例13）けん化度88モル%、重合度1000のポリビニルアルコール100重量部に対してグリセリン20重量部を添加し、溶融押出成形法によりフィルム厚20μmのフィルムを作製した。該フィルムを16cm×16cm角に切り出し、片面表面に重量比でアクリルアミド：メタノール：30%過酸化水素水=10：80：10のモノマー水溶液をワイヤーバー#30を用いて塗工した。塗工後フィルムを金枠に固定し、積算光量540mJ/cm²の紫外線を照射したが、紫外線照射中、フィルムが溶解してしまった。

【0024】（比較例14）けん化度99.9モル%、重合度300のPVAをイオン交換水中に入れ、80℃以上で加熱溶解した。溶解後、PVA水溶液の濃度を10重量%に調整した。次いで厚さ125μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上にワイヤーバーにて乾燥

厚さが25 μ mとなるように塗布し、110℃で10分間乾燥後、ポリエチレンテレフタレートフィルムからPVAフィルムの剥離を試みたが、フィルムに強度がないため部分的な小片しか得られなかった。

【0025】(比較例15) けん化度98.5モル%、重合度3000のPVAをイオン交換水中に入れ、80℃以上で加熱溶解した。溶解後、PVA水溶液の濃度を10重量%に調整したが、粘度が高いため表面の平滑なフィルムが得られなかった。このため上記PVA水溶液の濃度を2重量%に希釈したが、表面の平滑なフィルムは得られなかった。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、水に対する濡れ性が良好なグラフト化PVAフィルムが、PVAフィルムの表

面に、アクリルアミドとアクリル酸の混合モノマー系或はアクリルアミドとN-ビニル-2-ピロリドンとの混合モノマー系を塗布し、紫外線照射に依ってグラフト重合させたもので、得られたグラフト化PVAフィルム表面の水に対する濡れ性を接触角で20°以下とすることも可能であり、結露防止効果を維持することができる結露防止フィルムの基材として有用であり、グラフト重合による表面改質なので、グラフト化前のフィルムの厚みと殆ど変化がない。また、そのグラフト化には主として紫外線をエネルギー源として用いているため、電子線或は放射線をエネルギー源として行う方法よりは初期設備投資額が少なく、或は装置の取扱い易さに優れており、工業的価値が高い。